

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

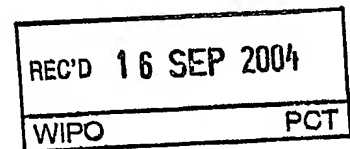
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 9 8 3 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 9 8 3 5]



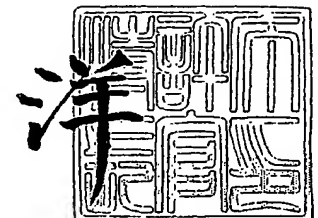
出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



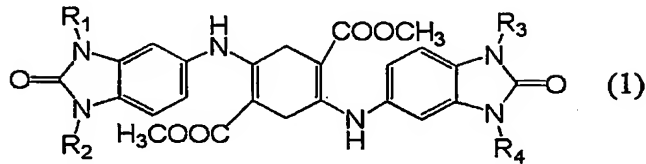
【書類名】 特許願
【整理番号】 PX030296
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09B 67/20
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市弥勒町 5 2 - 1 ハイホーム佐倉 2 - 1 0 1
 【氏名】 保坂 正喜
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県鹿嶋市宮中 5 2 7 9 - 1 7
 【氏名】 武井 俊夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000002886
 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088764
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 勝利
 【電話番号】 03-5203-7758
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-182574
 【出願日】 平成15年 6月26日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008257
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0214178

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1) で表されるペンツイミダゾロン化合物。

【化 1】

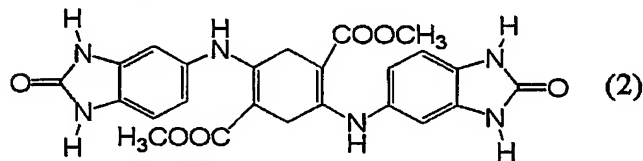


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が 1～5 のアルキル基、または炭素数が 1～5 のアルコキシル基を表す。)

【請求項 2】

一般式 (1) における R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素である式 (2) で表される請求項 1 記載の化合物。

【化 2】



【請求項 3】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、Cu-K α 特性 X 線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する着色剤 (A)。

【請求項 4】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、Cu-K α 特性 X 線に対するブラッグ角 2θ が $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.8 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する着色剤 (B)。

【請求項 5】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、Cu-K α 特性 X 線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $26.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する着色剤 (C)。

【請求項 6】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、Cu-K α 特性 X 線に対するブラッグ角 2θ が $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $26.5 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する着色剤 (D)。

【書類名】明細書

【発明の名称】ベンツイミダゾロン化合物及び着色剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベンツイミダゾロン系新規化合物に関する。

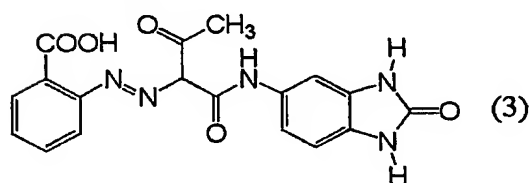
【背景技術】

【0002】

ベンツイミダゾロン基を有するベンツイミダゾロン系化合物として、式(3)や式(4)で表される化合物が知られている(非特許文献1参照)。これらの顔料は、式(3)に示した化合物のように、その骨格中にナフタレン環を有する場合、赤色、紫色、茶色となることが知られている。また、式(4)に示した化合物のように、ナフタレン環を有しない場合、黄色から燈色の色相となることが知られている。更に、同一の骨格で赤色、黄色、赤紫色、青み赤色の異なる色相を有するベンツイミダゾロン系顔料は知られていない。

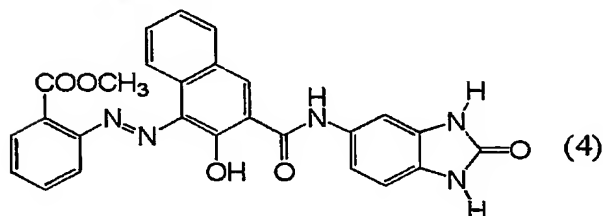
【0003】

【化1】



【0004】

【化2】



【0005】

一方、一般的に塗料やインキでは、所望の色相を得る目的で、骨格の異なる異種顔料を混合して調色を行う。その際、顔料の凝集による色別れ現象が生じ、しばしば目的の色相が得られないことが問題であった。

【0006】

【非特許文献1】W. Herbst, K. Hunger 著「Industrial Organic Pigments Second Edition」VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997年、p. 345-370

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、ベンツイミダゾロン系新規化合物及び該化合物を着色剤として提供することにある。

【課題を解決するための手段】

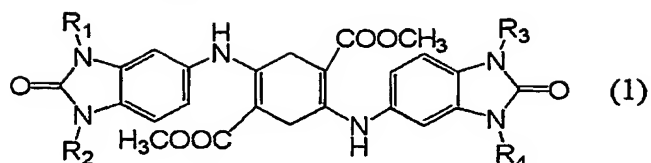
【0008】

本発明者らは、鋭意検討した結果、一般式(1)で表される新規なベンツイミダゾロン系化合物を合成することができた。該化合物は、他の着色剤の中間体として、また自らが着色剤として有用である化合物である。

すなわち本発明は、一般式(1)

【0009】

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が1～5のアルキル基、または炭素数が1～5のアルコキシル基を表す。) で表されるベンツイミダゾロン系化合物を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一般式(1)で表される新規なベンツイミダゾロン系化合物は、染料や顔料もしくはその他の有機化学品の中間体として有用である。

また、本発明の式(2)で表される化合物は、染料や顔料もしくはその他の有機化学品の中間体の他、鮮やかな赤色、黄色、赤紫色、青み赤色といった異なる色相を呈するので、着色剤としても使用することができる。

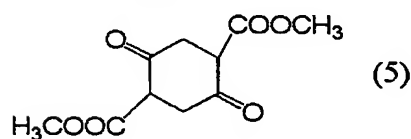
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

一般式(1)で表される本発明のベンツイミダゾロン系化合物は、式(5)で表される化合物と2当量の一般式(6)で表される化合物を1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、 n -メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒中、硫酸、塩酸、リン酸などの酸の存在下、150～180℃の適宜な温度で8～14時間反応させた後、室温まで冷却し、析出した結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉碎することにより得ることができる。

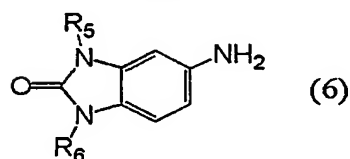
【0012】

【化4】



【0013】

【化5】



【0014】

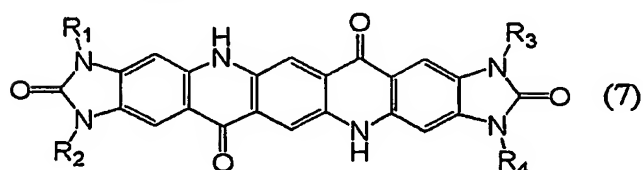
(式中、 R_5 および R_6 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が1～5のアルキル基、または炭素数が1～5のアルコキシル基を表す。)

【0015】

また、一般式(1)で表される本発明のベンツイミダゾロン系化合物は、一般式(7)で表される化合物の製造中間体としても有用である。

【0016】

【化6】



【0017】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が1～5のアルキル基、または炭素数が1～5のアルコキシル基を表す。)

一般式(7)で表される化合物は、一般式(1)で表される化合物を90～120℃のポリリン酸中で2～4時間加熱した後、氷水中に投入することにより得ることができる。

【0018】

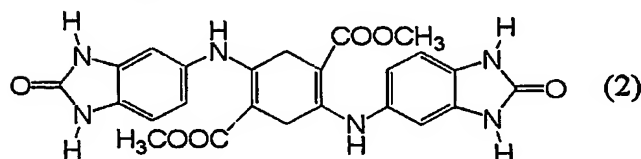
一般式(1)の R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素原子または、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。特にすべてが水素原子である場合が好ましい。また、 R_1 と R_2 、及び R_3 と R_4 の組み合わせが、水素原子と炭素数1～3のアルキル基との組み合わせが好ましい。この場合、水素原子とエチル基との組み合わせが更に好ましい。

【0019】

一般式(1)の R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 がすべて水素原子である、式(2)で表される化合物(以下、化合物(2)と言う。)も、同様の方法で製造することができる。

【0020】

【化7】



【0021】

本製造方法により得られる化合物(2)の結晶は、鮮やかな赤色の色相を呈するため、そのままの状態でも顔料として使用することができるが、さらに、隠蔽力や着色力、耐光性を高めることを目的として、溶媒中での熟成操作により粒子を大きくすることや、粒径を制御することが可能である。

ここで用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メタノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶媒などを挙げることができる。

【0022】

熟成後の結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行うことにより、鮮やかな赤色を呈する結晶が得られる。(着色剤(A))

得られた赤色結晶は、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を α 型結晶と定義する。

【0023】

本発明の化合物(2)は、以下に示す結晶変換工程により、黄色(着色剤(B))、赤紫色(着色剤(C))、青み赤色(着色剤(D))の色相を呈する結晶を得ることができる。

【0024】

(結晶変換工程1(着色剤(B)))

前記赤色である化合物(2)の α 型結晶をN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、60～90℃の温度で加熱を行うことにより、赤色結晶が徐々に黄色結晶へと変化する。6時間以上加熱した後、室温まで冷却し、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥を行うことにより、鮮やかな黄色を呈する結晶が得られる。

【0025】

得られた黄色結晶は、 α 型結晶とは異なり、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.8 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を β 型結晶と定義する。

【0026】

(結晶変換工程2(着色剤(C)))

前記赤色である化合物(2)の α 型結晶を、食塩などの摩砕媒体およびジエチレングリコールなどの液状摩砕助剤とともにニーダーなどにより摩砕処理した後、摩砕混練物を摩砕媒体および液状摩砕助剤が溶解し、かつ化合物(2)が溶解しないような溶媒に解こうし、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥、粉碎することにより、鮮やかな赤紫色を呈する結晶を得ることができる。

【0027】

得られた赤紫色結晶は、 α 型および β 型結晶とは異なり、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $26.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を γ 型結晶と定義する。

【0028】

(結晶変換工程3(着色剤(D)))

前記赤色である化合物(2)の α 型結晶を、濃硫酸に溶解した後、氷水中に投入し再析出させることにより、青み赤色の結晶が析出する。得られた青み赤色スラリーを、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥、粉碎することにより、鮮やかな青みの赤色を呈する結晶を得ることができる。

【0029】

得られた青み赤色結晶は、 α 型、 β 型および γ 型結晶とは異なり、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $26.5 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を δ 型結晶と定義する。

【0030】

表1に着色剤ごとに結晶型、結晶変換工程、色相およびCu-K α 特性X線ピークをまとめた。

【0031】

【表1】

	着色剤(A)	着色剤(B)	着色剤(C)	着色剤(D)
結晶型	α 型結晶	β 型結晶	γ 型結晶	δ 型結晶
結晶変換工程	—	N, N-ジメチルホルムアミドによる加熱	ニーダーなどによる摩砕処理	硫酸溶解後、水に投入し析出
色相	赤色	黄色	赤紫色	青み赤色
Cu-K α 特性X線ピーク ($\pm 0.2^\circ$)	9.9° 12.8° 15.0° 25.0°	14.3° 16.6° 24.2° 24.8°	9.9° 14.3° 16.3° 24.5° 26.0°	12.8° 15.8° 25.0° 26.5°

【0032】

従来のベンツイミダゾロン系顔料の中で、分子内にナフタレン環を有する顔料は赤色系の色相を、ナフタレン環を有しない顔料は黄色系から橙色系の色相を示す。

【0033】

本発明の化合物(2)は分子内に一つの芳香環を有しているが、この芳香環に結合している二つのアミノ基と二つのカルボン酸エステル基がそれぞれ分子内水素結合を形成すると、芳香環を含む連続した3つの六員環を形成する。この3つの六員環により形成された π 平面が発色団となり、従来のナフタレン骨格を含有するベンツイミダゾロン系顔料と同様の赤色の色相を呈する結晶になると考えられる。

【0034】

また、有機溶剤などの加熱処理により分子内の水素結合が切断された場合、分子内の発色団となっていた π 平面を形成する部分が芳香環のみとなるため、発色団としての寄与が

小さくなり、従来のナフタレン骨格を有していないベンツイミダゾロン系顔料と同様に黄色の色相を呈する結晶になると考えられる。

【0035】

一方、銅フタロシアニン顔料では、 β 型結晶に低温で機械的剪断力を加えると α 型結晶に、また、 α 型結晶に特定の条件下で機械的剪断力を加えると ϵ 型結晶に結晶変換することが知られている。機械的剪断力を与える装置としては、ボールミル、アトライタ、振動ミル、ニーダーなどが挙げられ、食塩、硫酸ナトリウムなどの水溶性の無機塩を摩砕助剤として使用されることもある。摩砕の形態には、液体を加えて摩砕する湿式法と、粉体のみで摩砕する乾式法がある。

銅フタロシアニン顔料の他の結晶変換として、 β 型結晶を濃硫酸中に溶解したのち、水で希釈することにより α 型結晶となることが知られている。この方法は、硫酸濃度によりアシッドペースティング法あるいはアシッドスラリー法と呼ばれ、結晶変換するだけでなく粒子が微細化するので、 α 型銅フタロシアニン顔料の工業的製法となっている。

【0036】

本発明の化合物(2)の赤色の α 型結晶が、赤紫色の γ 型結晶や青み赤色の δ 型結晶へと結晶変換したのも銅フタロシアニン顔料の結晶変換と同様のメカニズムによるものと考えられる。

【0037】

塗料やインキでは所望の色相を得る目的で調色を行うが、しばしば色別れが問題となる。これは、骨格の異なる顔料からなる塗料やインキを混合することによる顔料の凝集が原因である。しかしながら、本発明の化合物(2)は同一骨格で4色の色相を有するため、化合物(2)を用いた塗料やインキを用いることにより調色後の色別れを抑制することが可能となる。

【0038】

本発明の着色剤は着色剤組成物の成分として有用に使用することができる。一般的に、塗料やインキでは所望の色相を得る目的で調色を行うが、しばしば色別れが問題となる。これは、骨格の異なる顔料からなる塗料やインキを混合することによる顔料の凝集が原因である。しかしながら、本発明の化合物(2)は同一骨格で4色の色相を有するため、特に本発明の着色剤を少なくとも2種以上含有する着色剤組成物は、調色後の色別れが起こりにくく、着色剤組成物として有用である。

【0039】

本発明のベンツイミダゾロン系新規化合物は、印刷インキ、塗料、プラスチックの着色、トナー、インクジェット用インキ、カラーフィルターなどの着色剤として有用である。さらに、本化合物は、ベンツイミダゾロン系顔料の中間体としても有用である。

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例により説明する。特に断わりのない限り「部」、「%」は質量基準である。

【0041】

(実施例1)

5-アミノベンツイミダゾロン43.6部、コハク酸ジメチルエステル30部、濃硫酸13.4部を1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン750部中に加え、180℃で14時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出物をろ過し、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン200部、アセトン600部で洗浄を行い、110℃で8時間減圧乾燥して鮮やかな赤色結晶17.7部(収率28%)を得た。得られた赤色結晶の赤外分光分析、FD-MS分析を行ったところ、下記の結果が得られた。

【0042】

<赤外分光分析>

3200 cm^{-1} : イミダゾロン環のアミドのN-H伸縮振動
1720 cm^{-1} : メチルエステルのC=O伸縮振動

1695 cm^{-1} : イミダゾロン環の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動

1220 cm^{-1} : メチルエステルの $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動

【0043】

<FD-MS>

質量分析の結果、化合物(2) (分子量488) の分子イオンピークが検出された。

上記の分析結果からこの化合物は式(2) で表される化学構造を有することが確認された。

【0044】

さらに、得られた赤色結晶について、理学電機(株) 製X線回折装置「RINT Ultima+」を用いて、下記条件で $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線照射による粉末X線回折分析を行った。

使用電力: 40 kV、30 mA

サンプリング角度: 0.020°

発散・散乱スリット: (1/2)

発光スリット: 0.3 mm

スキンスピード: $2^\circ/\text{分}$

図1にそのX線回折パターンを示す。化合物(2) の赤色結晶は、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有している。

【0045】

(実施例2)

実施例1で得られた赤色結晶2部をジメチルホルムアミド100部中に加え、 90°C で6時間攪拌した。室温まで冷却した後、スラリーをろ過し、アセトン50部で洗浄を行い、 110°C で8時間減圧乾燥して鮮やかな黄色結晶1.6部(収率80%)を得た。

得られた黄色結晶について、実施例1と同様の手法により粉末X線回折分析を行った。図2にそのX線回折パターンを示す。該結晶は α 型結晶と異なり、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.8 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有している。

【0046】

(実施例3)

食塩150部と実施例1で得られた赤色結晶15部を少量のジエチレングリコールとともにニーダーにより混練摩砕した。混練物を1000部の 60°C のお湯に解こうし、ろ過を行った。ウェットケーキを1000部の 60°C のお湯に解こうし、ろ過を行う洗浄工程を3回繰り返した。洗浄後のウェットケーキを 110°C で8時間減圧乾燥し、鮮やかな赤紫色結晶13.5部を得た。

得られた赤紫色結晶について、実施例1と同様の手法により粉末X線回折分析を行った。図3にそのX線回折パターンを示す。該結晶は α 型および β 型結晶と異なり、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $26.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有している。

【0047】

(実施例4)

実施例2で得られた赤色結晶2部を濃硫酸(硫酸濃度95%以上)10部に溶解した。この硫酸溶液を100部の水中に投入しところ、赤色晶が析出しスラリー状となった。このスラリーをろ過したのち、ろ液が中性になるまで水洗を行った。洗浄後のウェットケーキを 110°C で8時間減圧乾燥し、青み赤色結晶1.8部を得た。

得られた青み赤色結晶について、実施例1と同様の手法により粉末X線回折分析を行った。図4にそのX線回折パターンを示す。該結晶は α 型、 β 型および γ 型結晶とも異なり、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $26.5 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有している。

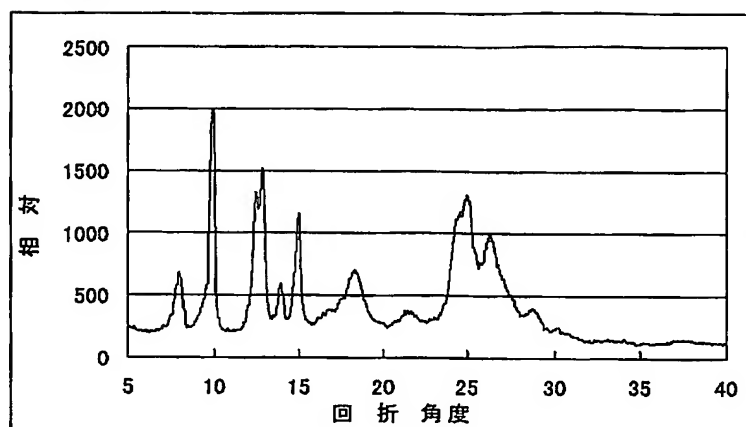
【図面の簡単な説明】

【0048】

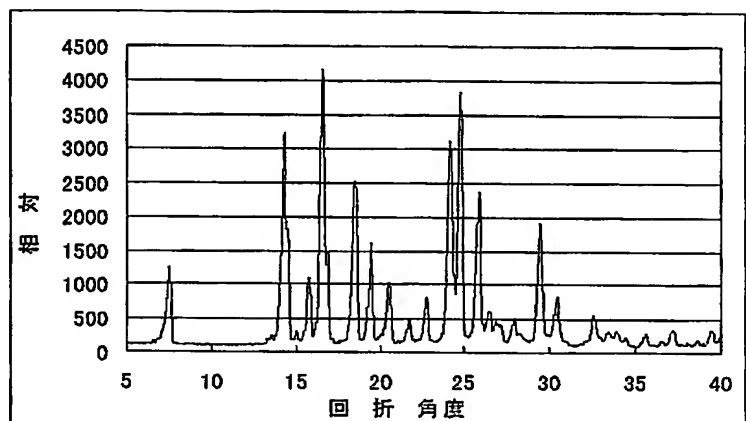
- 【図 1】 実施例 1 で得た本発明の化合物 (2) の α 型結晶の X 線回折図である。
- 【図 2】 実施例 2 で得た本発明の化合物 (2) の β 型結晶の X 線回折図である。
- 【図 3】 実施例 3 で得た本発明の化合物 (2) の γ 型結晶の X 線回折図である。
- 【図 4】 実施例 4 で得た本発明の化合物 (2) の δ 型結晶の X 線回折図である。

【書類名】 図面

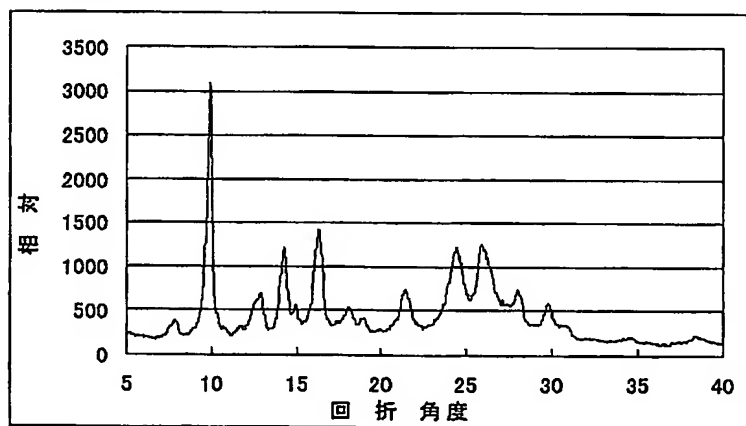
【図 1】



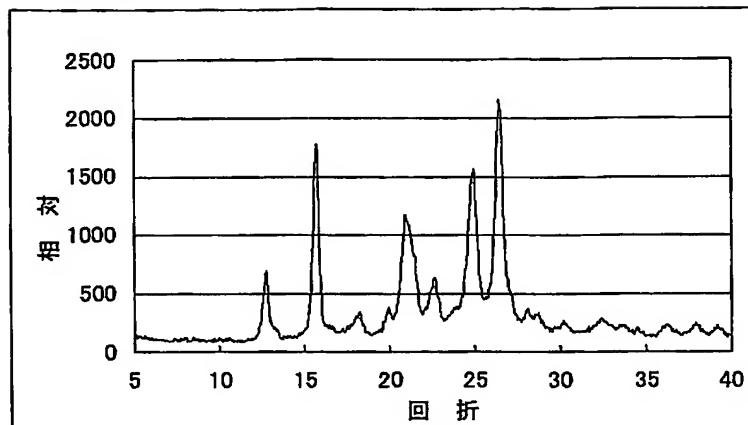
【図 2】



【図 3】



【図 4】



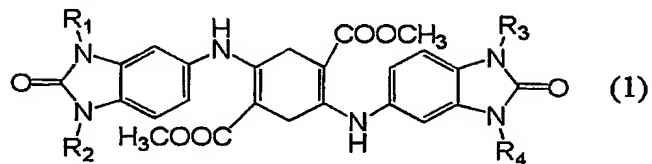
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ベンツイミダゾロン系新規化合物及び着色剤を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が 1～5 のアルキル基、または炭素数が 1～5 のアルコキシル基を表す。) で表されるベンツイミダゾロン化合物。一般式 (1) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 がすべて水素原子である化合物は、赤色を呈するとともに、結晶変換工程により黄色、赤紫色、青み赤色の異なる色相を呈する着色剤を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-329835
受付番号	50301561473
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月22日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002886
【住所又は居所】	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
【氏名又は名称】	大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100088764
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋3丁目7番20号 大日本インキ化学工業株式会社内
【氏名又は名称】	高橋 勝利

特願 2 0 0 3 - 3 2 9 8 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社